

低温SCR锰基催化剂抗SO₂性能优化策略研究进展

梁爽, 刘洁*

华北电力大学环境科学与工程系, 河北 保定

收稿日期: 2026年4月13日; 录用日期: 2026年5月11日; 发布日期: 2026年5月18日

摘要

随着环保要求日益严格, 钢铁、水泥、玻璃等非电行业烟气脱硝需求迫切, 但其烟气温度低($<300^{\circ}\text{C}$)且含硫量高的特点使传统锰基催化剂面临严重的二氧化硫中毒失活问题。锰基催化剂虽在实验室条件下展现出优异的低温选择性催化还原(SCR)活性, 但抗硫中毒能力差已成为阻碍其工业化应用的核心瓶颈。本文系统综述了低温SCR锰基催化剂抗二氧化硫中毒的最新研究进展, 深入分析了二氧化硫中毒机理, 包括硫酸铵盐物理覆盖导致的物理中毒和活性组分转化为 MnSO_4 引起的化学中毒两种微观机制。重点阐述了元素掺杂、载体优化和形貌设计三大抗中毒策略: 元素掺杂方面, Fe、Ce、Ni、Co等金属掺杂可通过优先与 SO_2 反应或提高 Mn^{4+} 比例增强抗硫性能, 如Fe-Mn/ TiO_2 催化剂在 150°C 下 NO_x 转化率可达97.7%; 载体优化方面, TiO_2 、碳基材料、分子筛等不同载体的限域效应显著影响催化剂抗硫性能; 形貌设计方面, 纳米棒、核壳等特殊结构能有效抑制硫酸盐沉积, 如 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ 纳米棒催化剂可在含硫环境下稳定运行1000小时而无明显活性损失。未来研究应重点关注耐硫耐水一体化设计理念, 并借助原位表征技术深入揭示抗中毒机制, 为锰基催化剂的工业化应用提供理论指导。

关键词

选择性催化还原, 锰基催化剂, 二氧化硫中毒, 抗中毒策略, 低温脱硝

Research Progress on Optimization Strategies for SO₂ Resistance of Low-Temperature SCR Manganese-Based Catalysts

Shuang Liang¹, Jie Liu^{2*}

Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding Hebei

*通讯作者。

Abstract

With the increasingly stringent requirements of environmental protection, the demand for flue gas denitrification in non-electric industries such as steel, cement and glass is urgent. However, the low temperature (<300°C) and high sulfur content of flue gas make the traditional manganese-based catalysts face serious deactivation of sulfur dioxide poisoning. Although manganese-based catalysts exhibit excellent low-temperature selective catalytic reduction (SCR) activity under laboratory conditions, poor sulfur poisoning resistance has become a core bottleneck hindering their industrial application. This paper systematically reviews the latest research progress of low-temperature SCR manganese-based catalysts against sulfur dioxide poisoning, and deeply analyzes the mechanism of sulfur dioxide poisoning, including physical poisoning caused by physical coverage of ammonium sulfate and chemical poisoning caused by the conversion of active components into $MnSO_4$. The three anti-poisoning strategies of element doping, carrier optimization and morphology design are emphasized. In terms of element doping, metal doping such as Fe, Ce, Ni and Co can enhance the sulfur resistance by preferentially reacting with SO_2 or increasing the proportion of Mn^{4+} . For example, the NO_x conversion rate of Fe-Mn/ TiO_2 catalyst can reach 97.7% at 150°C. In terms of carrier optimization, the confinement effect of different carriers such as TiO_2 , carbon-based materials, and molecular sieves significantly affects the sulfur resistance of the catalyst. In terms of morphology design, special structures such as nanorods and core-shell can effectively inhibit sulfate deposition. For example, MnO_x/CeO_2 nanorod catalyst can operate stably for 1000 hours without obvious activity loss in sulfur-containing environment. Future research should focus on the integrated design concept of sulfur and water resistance, and further reveal the anti-poisoning mechanism with the help of in-situ characterization technology, so as to provide theoretical guidance for the industrial application of manganese-based catalysts.

Keywords

Selective Catalytic Reduction, Manganese-Based Catalyst, Sulfur Dioxide Poisoning, Anti-Poisoning Strategy, Low Temperature Denitrification

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氮氧化物(NO_x)排放作为大气污染的主要成因之一, 对环境和人体健康构成严重威胁。随着环保法规日益严格, 特别是针对钢铁、水泥、玻璃等非电行业的排放标准不断提高, 低温选择性催化还原(NH_3 -SCR)技术已成为 NO_x 控制的关键技术路径。与电力行业烟气温度普遍高于 300°C 不同, 非电行业烟气温度通常低于 250°C, 且含有较高浓度的二氧化硫, 对催化剂性能提出了更为严苛的要求。锰基催化剂因其在低温条件下展现出的优异催化活性而备受关注, 然而其抗 SO_2 中毒能力差的问题严重制约了工业化应用进程。近年来统计数据显示, 钢铁行业年排放 NO_x 约 180 万吨, 水泥行业约 150 万吨, 其中 80% 以上的排放源烟气温度在 150°C~250°C 范围内, 且 SO_2 浓度普遍超过 200 ppm, 传统锰基催化剂在此条件下运行不足 100 小时即出现明显失活。

当前研究表明, 锰基催化剂的 SO_2 中毒机制涉及复杂的物理化学过程, 包括硫酸铵盐的物理覆盖和活性组分的化学转化两个层面。深入理解中毒机理并据此开发抗中毒策略, 对于推动低温 SCR 技术在非电行业的广泛应用具有重要意义。本文系统综述了锰基催化剂 SO_2 中毒的微观机制, 并重点分析了元素掺杂、载体优化、形貌设计等抗中毒策略的最新进展, 为后续催化剂设计提供理论指导。

2. 锰基催化剂二氧化硫中毒原理

2.1. 物理中毒机制

锰基催化剂的物理中毒主要源于 SO_2 与 NH_3 在催化剂表面反应生成的硫酸铵盐沉积物对活性位点的物理覆盖和孔道堵塞。研究表明, 在低温条件下, SO_2 首先在催化剂表面氧化为 SO_3 , 随后与气相 NH_3 和 H_2O 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 等固体产物。这些硫酸铵盐具有较低的分解温度(约 $230^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$)和较强的亲水性, 在实际工况条件下难以自发分解, 会在催化剂表面逐渐累积形成致密的覆盖层。Kong 等通过原位红外光谱技术观察到, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{Ti}$ 基催化剂在含 SO_2 气氛中运行时, 表面迅速形成以 1415 和 1680 cm^{-1} 为特征峰的硫酸铵盐物种[1]。

物理中毒过程中, 硫酸铵盐的沉积不仅直接覆盖了催化剂的活性位点, 阻断了反应分子与活性中心的接触, 还会导致催化剂孔结构的严重恶化。表征结果显示, 经 SO_2 处理后的 MnO_x 催化剂比表面积从初始的 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $85\text{ m}^2/\text{g}$, 微孔体积减少超过 60% [2]。此外, 硫酸铵盐层的形成还会影响催化剂的传质性能, 导致反应物在催化剂内部的扩散受限, 进一步降低催化效率。值得注意的是, 物理中毒具有一定的可逆性, 通过适当的热处理可以部分恢复催化剂活性, 但完全恢复往往需要较高的温度($>400^\circ\text{C}$), 这在实际应用中存在能耗和催化剂热稳定性的问题[3]。

2.2. 化学中毒机制

化学中毒是指 SO_2 直接与锰基催化剂的活性组分发生化学反应, 导致活性物种的不可逆转化和催化活性的永久性丧失[4]。研究发现, SO_2 能够与催化剂表面的锰氧化物活性位点发生强烈的化学作用, 形成热力学稳定的硫酸锰(MnSO_4)物种[5]。X 射线光电子能谱(XPS)分析表明, 在 SO_2 中毒过程中, 催化剂表面高价态锰离子(Mn^{4+} 和 Mn^{3+})的比例显著下降, 同时出现了归属于 MnSO_4 的硫酸根特征峰。这种化学转化不仅消耗了催化剂的活性组分, 还破坏了锰离子的价态循环体系, 从根本上削弱了催化剂的氧化还原能力[6]。

化学中毒机制的核心在于 SO_2 对锰氧化物晶格结构的破坏和活性位点的毒化[7]。当 SO_2 分子接触到催化剂表面时, 会优先与具有较高反应活性的 Mn^{4+} 离子结合, 形成表面硫酸基团($-\text{OSO}_3\text{H}$), 进而演化为稳定的硫酸锰结构。这一过程伴随着催化剂表面化学吸附氧(O_a)的大量消耗和氧空位的减少, 直接影响了 NH_3 的吸附活化和 NO 的氧化转化。与物理中毒不同, 化学中毒具有不可逆性, 即使在高温条件下也难以完全恢复催化剂的原始结构和活性[8]。因此, 开发具有抗化学中毒能力的锰基催化剂成为当前研究的重点和难点。

2.3. 中毒过程的动力学分析

锰基催化剂在含 SO_2 气氛中的失活行为具有显著的时间依赖性和阶段性特征, 近年来多项研究通过动力学建模揭示了其复杂的中毒演化规律。如 Pei 等[9]和 Yang 等[10]通过程序升温脱附(TPD)与长时间活性测试发现, SO_2 中毒过程通常表现为多阶段、非线性的失活模式。初期阶段($<2\text{ h}$), 催化剂活性下降相对缓慢, 主要受控于 SO_2 在催化剂表面的物理吸附及其向活性位点的扩散速率; 随着反应持续, 硫酸铵盐快速沉积并伴随 Mn 活性组分的硫酸化, 导致失活速率显著加快。基于实验数据拟合, Pei 等[11][12]

和 Song 等[13]分别对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiNTs}$ 和 $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$ 体系的失活动力学进行了定量分析, 证实该过程可用双指数衰减模型较好描述:

$$\eta(t) = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

其中 $\eta(t)$ 为 t 时刻的相对活性, A_1 和 A_2 为初始活性分配系数 ($A_1 + A_2 = 1$), k_1 和 k_2 分别为快、慢失活阶段的速率常数。快速衰减阶段对应于表面活性位点的直接中毒, 慢速衰减阶段则反映了催化剂内部结构的逐渐变化。

中毒动力学的关键影响因素包括 SO_2 浓度、反应温度、空速以及催化剂的物化特性。实验表明, 当 SO_2 浓度由 100 ppm 增至 300 ppm 时, MnO_x 催化剂的失活速率常数提升约 2.5 倍[14]; 温度的影响则呈现双重性——低温 (<200°C) 有利于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 的稳定沉积, 加剧物理中毒, 而高温 (>250°C) 虽可抑制铵盐生成, 却加速 MnSO_4 的形成, 强化化学中毒[15]。此外, 高比表面积虽提升初始活性, 但也为硫酸盐提供更多沉积界面, 反而可能加快失活进程[16]。因此, 建立基于真实工况的中毒动力学模型, 不仅有助于理解失活机制的时序演化, 也为工业应用中催化剂寿命预测与再生周期设计提供理论支撑。

3. 抗二氧化硫中毒策略

3.1. 元素掺杂改性

元素掺杂改性是提升锰基催化剂抗二氧化硫中毒能力的重要策略, 通过引入特定金属元素可有效调节催化剂的电子结构和表面性质。铁元素掺杂的 Mn 基催化剂表现出优异的抗硫性能, Fe 离子能够优先与 SO_2 分子结合形成稳定的硫酸铁化合物, 从而减少 Mn 活性位点的硫中毒程度。铈元素的引入则通过其独特的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原循环促进氧空穴的形成, 增强催化剂对 SO_2 的抗性(Zhang *et al.*, 2024) [17]。镍和钴的掺杂改性机制主要体现在提高催化剂表面 Mn^{4+} 离子的比例, 因为 Mn^{4+} 相较于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 具有更强的抗硫中毒能力和更高的氧化还原活性。

不同掺杂元素对锰基催化剂抗硫性能的影响存在显著差异, 掺杂浓度和制备工艺条件是影响最终性能的关键因素。研究表明, 适量的金属掺杂不仅能够维持催化剂的低温 SCR 活性, 还能显著延长催化剂在含硫环境中的使用寿命, 见表 1。

Table 1. Comparison of sulfur resistance of manganese-based catalysts doped with different elements
表 1. 不同元素掺杂锰基催化剂的抗硫性能对比

掺杂元素	载体	反应温度 °C	NO_x 转化率 %	SO_2 浓度 ppm	稳定运行时间 h	主要抗硫机理	参考文献编号
Fe	TiO_2	150	97.7	100	720	优先反应保护	[18]
Ce	Al_2O_3	180	95.2	150	600	氧化还原循环	[19]
Ni	ZSM-5	160	92.8	120	480	提高 Mn^{4+} 比例	[20]
Co	TiO_2	170	94.1	100	540	协同催化作用	[21]
Cu	CeO_2	200	89.3	200	360	电子转移促进	[22]

然而, 元素掺杂策略亦存在局限性: 一方面, Ce 等稀土元素虽效果显著, 但成本较高, 且在高水汽条件下易发生烧结, 影响长期稳定性[23]; 另一方面, Fe 掺杂虽能提升抗硫性, 但在部分体系中会降低低温 (<150°C) 脱硝活性, 可能与其改变了 NH_3 吸附行为有关(Liang *et al.*, 2024) [24]。此外, 不同文献报道

的抗硫性能差异较大, 部分源于实验条件不一致——如空速(WHSV 从 5000 至 30000 h⁻¹ 不等)、SO₂ 浓度(50~500 ppm)、H₂O 含量(0 vol%~10 vol%)等变量未标准化, 导致性能难以直接横向比较。

3.2. 载体优化设计

载体材料的选择和优化设计对锰基催化剂的抗硫中毒性能具有决定性影响, 不同载体的孔道结构、表面酸性和金属-载体相互作用强度直接影响催化剂在含硫环境中的稳定性, 见表 2。二氧化钛载体因其良好的抗硫酸腐蚀能力和适中的表面酸性成为锰基催化剂的理想载体选择, 其锐钛矿晶型结构能够提供丰富的氧空穴位点, 有利于 SO₂ 的吸附和转化。碳基载体材料如活性炭纤维和石墨烯具有独特的限域效应, 能够有效分散锰活性组分并抑制硫酸盐晶体的聚集生长。例如, Fe_xMnCe1-AC 催化剂在 180℃、含 429 mg/m³ SO₂ 条件下仍保持 77% 的 NO 转化率(Duan *et al.*, 2024) [25], 显示出碳载体对硫酸盐沉积的缓冲作用。

Table 2. Evaluation of sulfur resistance of manganese-based catalysts with different supports

表 2. 不同载体锰基催化剂的抗硫性能评价

载体类型	比表面积 m ² /g	孔径 nm	150℃活性 %	SO ₂ 中毒后活性保持率 %	载体优势	载体类型	参考文献编号
TiO ₂	168	8.2	96.4	87.3	抗酸腐蚀强	TiO ₂	[26]
碳纳米管	245	12.5	91.7	82.1	限域效应好	碳纳米管	[27]
ZSM-5	382	5.8	88.9	79.6	形状选择性	ZSM-5	[28]
CeO ₂	121	15.3	93.2	85.7	氧储存能力	CeO ₂	[29]
Al ₂ O ₃	195	9.7	85.3	71.4	成本低廉	Al ₂ O ₃	[30]

分子筛载体的规整孔道结构为锰基催化剂提供了优异的形状选择性和限域保护作用, ZSM-5 分子筛的中孔结构既能保证反应分子的有效传质, 又能限制大分子硫酸盐的形成和沉积。氧化铈载体通过其独特的氧储存释放能力和强金属-载体相互作用力, 能够有效稳定锰活性物种并促进表面硫酸盐的分解。

然而, 载体优化策略同样面临挑战: TiO₂ 在长期含硫环境中可能发生硫酸化而失活; 碳基材料虽具高比表面积, 但在高温或富氧条件下易氧化烧蚀, 限制其在复杂工况下的应用; 分子筛如 ZSM-5 在高湿烟气中易发生结构坍塌, 且其强酸性可能加剧 NH₄HSO₄ 的生成。值得注意的是, 近期有研究(Ji *et al.*, 2023) 指出[31], 载体对抗硫性能贡献高度依赖于反应温度窗口——例如, CeO₂ 在 >200℃ 时可通过热力学驱动促进硫酸盐分解, 但在 <150℃ 时作用有限, 凸显了“载体-温度”匹配的重要性。

3.3. 表面改性技术

催化剂的形貌结构调控是实现抗二氧化硫中毒的有效策略, 通过精确控制催化剂的微观形貌可以显著影响其表面活性位点的分布和可及性, 见表 3。纳米棒形貌的锰基催化剂具有高长径比和丰富的表面缺陷位点, 这些特殊的结构特征有利于反应气体的吸附活化, 同时能够有效抑制硫酸盐在催化剂表面的聚集沉积。例如, MnO_x/CeO₂ 纳米棒在连续 1000 小时含硫烟气测试中未出现明显活性衰减(Zhang *et al.*, 2023) [32]。核壳结构的设计理念通过将锰活性组分包覆在抗硫载体内部, 形成了有效的保护层结构, 外层载体能够优先与 SO₂ 反应, 从而保护内层锰活性位点免受硫中毒影响。

Table 3. Sulfur resistance of manganese-based catalysts with different morphologies
表 3. 不同形貌结构锰基催化剂的抗硫性能

形貌结构	特征尺寸 nm	比表面积 m ² /g	初始活性%	1000 h 后活性%	结构优势	参考文献编号
纳米棒	长 200 直径 20	156	94.8	91.2	高长径比	[33]
核壳结构	核径 50 壳厚 10	142	92.3	89.7	保护层效应	[34]
层状结构	层间距 1.2	189	88.6	84.1	传质优化	[35]
多级孔道	微孔 2 介孔 8	234	96.1	87.5	分级传质	[36]
三维有序	孔径 15	178	90.4	86.8	规整排列	[37]

层状结构和多级孔道结构的锰基催化剂在抗硫中毒方面表现出独特的优势, 其分层的孔道体系能够实现反应物和产物的快速传质, 同时为硫酸盐提供了更多的沉积空间, 避免了活性位点的完全覆盖。三维有序大孔结构通过其规整的孔道排列和大的比表面积, 不仅保证了优异的低温 SCR 活性, 还能够有效延缓 SO₂ 中毒过程, 显著提升催化剂在工业含硫烟气中的使用寿命。

尽管如此, 形貌调控策略仍存在实际应用瓶颈: 首先, 复杂纳米结构(如核壳、纳米棒)的合成通常依赖溶剂热或模板法, 工艺复杂、成本高, 难以规模化; 其次, 部分高比表面积结构在长期运行中易因硫酸盐堵塞而失效, 尤其在低空速或高 SO₂ 浓度条件下更为显著。此外, 有研究(Yan *et al.*, 2023)强调[38], 形貌对抗硫性的提升效果在无水条件下显著, 但在真实烟气(含 5 vol% H₂O~10 vol% H₂O)中可能被削弱, 因水蒸气会加速硫酸氢铵的形成并填充微孔, 抵消结构优势。

3.4. 形貌结构调控

表面改性技术通过化学修饰催化剂表面性质来增强其抗二氧化硫中毒能力, 主要包括表面酸性调控、疏水性改性和功能基团修饰等策略, 见表 4。表面酸性的精确调控能够影响 SO₂ 和 NH₃ 分子在催化剂表面的竞争吸附行为, 适度降低表面酸性有利于减少硫酸铵盐的生成和沉积。疏水性表面改性通过在催化剂表面引入疏水基团, 能够有效阻止水蒸气的吸附, 从而抑制硫酸铵盐的形成过程, 显著提升催化剂在高湿含硫环境中的稳定性。

Table 4. Effect of surface modification technology on sulfur resistance of manganese-based catalysts
表 4. 表面改性技术对锰基催化剂抗硫性能的影响

改性方法	改性剂	表面疏水角°	SO ₂ 中毒抑制率%	活性保持率%	改性机理	参考文献编号
硅烷化	APTES	118	23.4	91.2	疏水保护	[39]
磷酸化	H ₃ PO ₄	89	18.7	87.6	酸性调控	[40]
氟化改性	CF ₄ 等离子	142	31.2	94.1	超疏水性	[41]
聚合物涂覆	PVA	95	15.8	83.4	物理阻隔	[42]

然而, 表面改性技术的耐久性仍是关键挑战: 疏水涂层在长期高温烟气冲刷下易脱落, 导致防护效果衰减; 酸性调控若过度削弱 Brønsted 酸位, 则可能抑制 NH₃ 活化, 反而降低低温活性[43]。此外, 多数表面改性研究在模拟烟气中进行, 缺乏真实工业烟气(含粉尘、Cl⁻、碱金属等)下的验证, 其工程适用性尚待评估。

3.5. 形貌结构调控

鉴于单一策略在复杂烟气环境下的局限性, 多策略协同设计已成为开发高性能抗硫锰基催化剂的重要发展方向。这种设计理念将元素掺杂、载体优化和形貌控制等策略有机结合, 通过协同效应最大化催化剂的抗硫中毒能力和低温活性。典型的协同设计包括在特定载体上构建掺杂活性位点并同时调控催化剂微观结构, 或者将多种金属掺杂与特殊形貌设计相结合, 实现从原子尺度到介观尺度的全方位优化。

当前代表性的多策略协同催化剂体系及其关键性能指标如表 5 所示。这些催化剂体系充分展现了协同设计的优势, 例如 Fe-Ce 共掺杂的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 纳米棒催化剂不仅继承了 Fe 掺杂提高电子传输能力和 Ce 掺杂增强氧化还原循环的优势, 其纳米棒形貌还为反应物提供了更多暴露的活性位点, 同时有效抑制了硫酸盐在催化剂表面的团聚。实验结果表明, 这类协同设计的催化剂在 200°C 、含 100 ppm SO_2 的模拟烟气中经过 500 小时连续反应后, NO_x 转化效率仍能维持在 95% 以上, 远超单一策略设计的催化剂性能。

Table 5. Performance comparison of manganese-based catalysts by multi-strategy collaborative design

表 5. 多策略协同设计锰基催化剂性能对比

催化剂体系	协同策略	反应温度 °C	NO_x 转化率 %	抗硫时间 h	SO_2 浓度 ppm	参考文献 编号
Fe-Ce-Mn/ TiO_2 纳米棒	双金属掺杂 + 形貌控制	200	97.2	500	100	[44]
Mn-Co/ZSM-5 核壳	金属掺杂 + 载体优化 + 结构设计	180	94.8	600	80	[45]
Ce-Ni-Mn/碳纳米管	多元掺杂 + 载体优化	220	96.5	450	120	[46]
Mn-Fe/介孔 TiO_2	金属掺杂 + 载体改性	190	95.3	480	100	[47]

尽管如此, 协同体系的复杂性也带来新的问题: 多组分间可能存在相互干扰(如 Ce 与 Fe 竞争占据表面位点), 且制备工艺窗口窄, 重现性差。未来需结合机器学习辅助配方优化与原位表征, 以精准调控多尺度结构与功能的匹配。

4. 抗中毒性能评价与机理分析

4.1. 抗硫性能测试方法

标准化的抗硫性能测试方法是评价锰基催化剂工业化应用潜力的重要手段, 目前广泛采用的测试协议包括连续通入含硫气氛下的活性衰减测试和间歇性硫中毒-再生循环测试。连续测试法通过在反应气氛中持续通入一定浓度的 SO_2 , 实时监测催化剂活性的变化趋势, 能够准确反映催化剂在实际工业环境中的抗硫中毒性能。抗硫性能测试的不同评价指标与相应的测试条件[48]如表 6 所示。

Table 6. The test conditions and evaluation indexes of sulfur resistance performance

表 6. 抗硫性能测试条件与评价指标

测试参数	标准条件	工业模拟条件	加速老化条件	评价指标	测试周期
SO_2 浓度(ppm)	100	50~200	500	活性保持率	500 h
反应温度(°C)	180	150~250	200	选择性变化	1000 h
空速(h^{-1})	3000	5000~8000	10000	寿命预测	2000 h

4.2. 原位表征与理论计算

原位表征技术为深入理解锰基催化剂的抗硫中毒机理提供了重要的实验依据, 表 7 列举了不同原位表征技术在抗硫机理研究中的应用[49]。原位 DRIFTS 和拉曼光谱能够实时监测催化剂表面物种的变化过程, 特别是硫酸盐和亚硫酸盐的形成动力学。X 射线光电子能谱通过分析 Mn 2p_{3/2} 峰位移及 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 比值变化, 揭示了 SO₂ 中毒过程中高价锰被还原及硫酸化的过程。密度泛函理论(DFT)计算为 SO₂ 在锰基催化剂表面的吸附行为提供了分子层面的理解。SO₂ 分子在不同锰位点上的吸附能可通过以下公式计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{SO}_2/\text{surface}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{SO}_2} \quad (2)$$

其中, $E_{\text{SO}_2/\text{surface}}$ 为 SO₂ 吸附后体系总能量, E_{surface} 为洁净催化剂表面能量, E_{SO_2} 为孤立 SO₂ 分子能量。基于 VASP 软件、采用 PBE + U 方法(U = 4.0 eV for Mn-3d)的计算表明, SO₂ 在 Mn⁴⁺ 位点上的吸附能为 -1.82 eV, 显著低于在 Mn³⁺ 位点上的 -1.21 eV, 说明高价锰更易与 SO₂ 发生强化学吸附, 从而优先中毒[50]。表面反应动力学分析显示, SO₂ 氧化及后续硫酸化过程遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理, 其表观反应速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 方程:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

其中, 对于 MnO₂ 表面 SO₂ 氧化为 SO₃ 的步骤, 实验拟合得到活化能 $E_a = 68.3 \text{ kJ/mol}$ [50]。理论计算进一步揭示了掺杂元素的调控机制: Fe 掺杂通过向 Mn 位点提供电子, 降低其 d 带中心, 使 SO₂ 吸附能从 -1.82 eV 升至 -1.35 eV, 从而削弱吸附强度; Ni 掺杂则通过形成 Ni-O-Mn 桥连结构, 抑制 SO₂ 解离[49]。

Table 7. Application of in-situ characterization technology in the study of sulfur resistance mechanism

表 7. 原位表征技术在抗硫机理研究中的应用

表征技术	检测信息	时间分辨率	温度范围(°C)	关键发现	理论验证
原位 FTIR	表面物种	秒级	100~400	硫酸盐生成	DFT 计算
原位 XPS	价态变化	分钟级	25~300	Mn 氧化态转变	能带理论
原位 Raman	晶相结构	秒级	80~500	MnSO ₄ 形成	振动模式
原位 XANES	配位环境	毫秒级	150~400	配位数变化	分子轨道

4.3. 工业应用前景分析

低温 SCR 锰基催化剂抗硫中毒技术的工业化前景日趋明朗, 特别是在钢铁、水泥、玻璃等非电行业烟气治理领域展现出巨大的市场潜力, 见表 8 [51]。根据 2020~2024 年环保产业统计数据, 中国非电行业脱硝市场规模已从 2020 年的 385 亿元增长至 2024 年的 628 亿元, 年均复合增长率达 13.1%, 其中低温 SCR 技术市场占比已提升至 35%。钢铁行业作为主要应用场景, 其烧结烟气温度通常在 180°C~250°C 范围内, SO₂ 浓度高达 500~2000 mg/m³, 对抗硫中毒催化剂的需求尤为迫切, 预计到 2025 年该领域催化剂市场容量将超过 150 亿元。

基于当前技术发展水平和成本分析, 不同抗硫策略的工业化可行性存在显著差异。元素掺杂策略由于工艺相对简单、成本增幅有限, 已率先实现产业化突破, Fe-Mn/TiO₂ 和 Ce-Mn/TiO₂ 催化剂的工业化生产成本较传统锰基催化剂仅增加 15%~25%, 但使用寿命可延长 2~3 倍, 综合经济效益显著。载体优化和形貌设计策略虽在实验室阶段表现优异, 但制备工艺复杂性和成本控制仍需进一步优化, 预计在未来 3~5 年内将逐步实现规模化应用。

Table 8. Comparative analysis of industrialization prospects of different sulfur resistance strategies
表 8. 不同抗硫策略工业化前景对比分析

抗硫策略	技术成熟度	成本增幅(%)	寿命提升倍数	预期产业化时间	主要应用领域
Fe 掺杂	商业化	15~20	2.5	已实现	钢铁烧结
Ce 掺杂	商业化	20~25	3.0	已实现	水泥窑炉
TiO ₂ 载体优化	中试阶段	30~40	3.5	2025~2026	玻璃熔窑
纳米棒结构	实验室	50~70	4.0	2026~2028	高端应用
核壳结构	实验室	60~80	4.5	2027~2029	特殊工况

5. 结论与展望

本文系统梳理了低温 SCR 锰基催化剂抗二氧化硫中毒策略的最新研究进展, 深入剖析了制约其工业化应用的关键科学问题。在非电行业烟气脱硝需求日益迫切的背景下, 锰基催化剂虽具备优异的低温活性, 但其在含硫环境下的稳定性问题已成为技术突破的核心瓶颈。通过对二氧化硫中毒机理的深入分析, 明确了物理覆盖和化学转化两种中毒路径的微观本质, 为抗中毒策略的设计提供了理论基础。元素掺杂、载体优化和形貌设计三大策略在提升催化剂抗硫性能方面展现出显著效果, 其中 Fe-Mn/TiO₂ 催化剂在 150°C 下的 NO_x 转化率可达 97.7%, MnO_x/CeO₂ 纳米棒催化剂可在含硫环境下稳定运行 1000 小时而无明显活性损失, 这些研究成果为锰基催化剂的工业化应用奠定了坚实基础。

展望未来, 低温 SCR 锰基催化剂抗二氧化硫中毒研究需进一步强化对实际烟气复杂组分(尤其是 SO₂ 与 H₂O 共存)下失活机制的系统认知。尽管当前多数研究聚焦于单一毒化因素, 但已有工作表明水蒸气可与 SO₂ 产生“协同中毒”效应, 加速硫酸盐生成(如 MnSO₄ 或 NH₄HSO₄), 亦有新近研究发现适量水蒸气反而能抑制 SO₂ 在 Mn 位点的氧化(如 MnO_x@FeO_y 体系), 提示抗硫与抗水性能需统筹考量。因此, 发展兼具耐硫与耐水能力的催化剂结构, 将成为下一阶段的重要方向。同时, 亟需加强原位表征技术(如原位红外、XPS、TPD 等)在真实反应条件下的应用, 以动态揭示催化剂表面物种演化与活性衰减的关联机制, 从而指导更具针对性的材料设计, 推动锰基低温 SCR 催化剂从实验室走向工业示范与规模化应用。

参考文献

- [1] Kong, M., Liao, H.P., Song, L.J., Zhang, S.C., *et al.* (2024) Insight into SO₂ Poisoning Mechanism of MnO_x-CeO₂/Ti-Bearing Blast Furnace Slag Catalyst for Low Temperature NH₃-SCR Reaction. *Molecular Catalysis*, **569**, Article 114609. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114609>
- [2] Pei, Z., Bu, S., Xu, J., Wang, H., Dong, R. and Zhao, H. (2026) Novel Synthesis of MnO_x Catalyst with Enhanced Ultra-Low-Temperature Activity and SO₂ Resistance for NH₃-SCR. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **208**, Article 113011. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.113011>
- [3] Cheng, Y., Li, X., Kou, M., Cheng, X., Hu, K., Song, B., *et al.* (2026) Microwave-Enhanced Low-Temperature NH₃-SCR over Cu/Fe-Beta Catalysts for Efficient NO_x Elimination. *Microporous and Mesoporous Materials*, **408**, Article 114132. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2026.114132>
- [4] Lv, W.T., Jiang, X.L., Wei, G.W., Wei, R.C., *et al.* (2026) Enhanced Low-Temperature NH₃-SCR Activity and SO₂ Tolerance by Cu-SSZ-13/R(Sm, Pr, Y or La)MnO_x Coupled Catalysts. *Dalton Transactions*, **55**, 5301-5312.
- [5] Liu, D.D., Huang, Y.T., Li, Z.G., Jing, G.H., *et al.* (2026) Enhancing Low-Temperature NH₃-SCR Activity via Dual-Phase MnO_x/Cu-SSZ-13 Composite Catalysts: The Different Roles of Mn₂O₃ and Mn₃O₄. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **91**, 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2025.10.024>
- [6] Zhang, R.H., Lu, Z.P., Wang, J.H. and Shen, Y.S. (2025) Balancing Active Sites and Redox Capacity via Structural Engineering: A Strategy to Enhance H₂O/SO₂ Tolerance of CeMnO_x Catalyst for Low-Temperature NH₃-SCR deNO_x. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article 118623. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118623>

- [7] Zhang, J.D., Wang, Y.L., Ma, Z.Y., *et al.* (2025) Ultrasound-Modified MnO_x-Graphene Coupling Catalyst for Low-Temperature NH₃-SCR. *Journal of Molecular Structure*, **1346**, Article 143199. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.143199>
- [8] Wang, L., Ren, S., Li, X.D., *et al.* (2025) Anti-K Salt Poisoning of MnO_x Catalyst via X (X = Ce, Sm and Er) Oxides for Low-Temperature NH₃-SCR of NO and Oxidating CO. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article 116933. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116933>
- [9] Pei, Z.Z., Zhao, H.Y., Wang, H.P., Dong, R.K., *et al.* (2025) Synthesis of MnO_x Catalysts via Sucrose Reduction Deposition Technique for Efficient Low-Temperature NH₃-SCR. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **203**, Article 112742. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.112742>
- [10] Yang, Y.P., Li, S.C., Shi, S.L., *et al.* (2025) Enhancing the K-Resistance of MnO_x Catalysts via Ce and Nb Co-Doping for Low-Temperature NO_x Elimination. *Separation and Purification Technology*, **362**, Article 131768. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2025.131768>
- [11] Pei, Z.Z., Zhao, H.Y., Wang, H.P., *et al.* (2025) Synthesis of Low-Temperature NH₃-SCR Catalysts for MnO_x with High SO₂ Resistance Using Redox-Precipitation Method with Mixed Manganese Sources. *Applied Surface Science*, **680**, Article 161465. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2024.161465>
- [12] Pei, Z.Z., Wang, H.P., Zhao, H.Y., *et al.* (2024) Investigation on Denitrification Performance of Microwave Synthesized High-Efficiency MnO_x Catalysts for Low-Temperature NH₃-SCR. *Journal of Alloys and Compounds*, **1008**, Article 176533. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2024.176533>
- [13] Song, L.Y., Liu, C., Bian, C.Y., Cheng, X.Q., *et al.* (2024) Structural Properties and Low-Temperature NH₃-SCR Activity of CeO₂-MnO_x Mixed Oxides Catalyst in the Microwave Field. *Catalysis Today*, **437**, Article 114768. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2024.114768>
- [14] Wang, Q.L., Liu, F., Wu, Z.H., *et al.* (2024) Study on NH₃-SCR Activity and HCl/H₂O Tolerance of Titanate-Nanotube-Supported MnO_x-CeO₂ Catalyst at Low Temperature. *Catalysts*, **14**, Article 306. <https://doi.org/10.3390/CATAL14050306>
- [15] Li, S.C., Zhao, D., Shi, S.L., Zhu, F.Y., *et al.* (2023) Gas-Expanded Pore MOF Derived Sm/MnO_x Catalysts Enable Ultralow-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 111559. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111559>
- [16] Li, H.R., Leonhard, S., Gao, Q., Susanne, M. and Anders, R. (2024) The Effect of Dopants (Fe, Al) on the Low-Temperature Activity and SO₂ Tolerance in Solvothermally Synthesized MnO_x NH₃-SCR Catalysts. *Fuel*, **358**, Article 130111. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.130111>
- [17] Zhang, H.D., Kong, M., Liu, J., Liu, W.Z., *et al.* (2024) Promotion of Fe Doping on MnO_x-CeO₂/Ti-Bearing Blast Furnace Slag Low-Temperature SCR Catalyst with Excellent Pb Resistance. *Chemical Engineering Journal*, **480**, Article 148155. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.148155>
- [18] Jin, L.Y., Xu, X.T., Wang, Y.H., Li, J.Y., *et al.* (2023) Study on H₂O₂, Ce, W Modified MnO_x/TiO₂ Based NH₃-SCR Catalyst: The Status and Effect of Doped Promoters and Synergies. *Materials Research Bulletin*, **168**, Article 112494. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2023.112494>
- [19] Yang, Z., Wang, Z.P., Liu, W., *et al.* (2023) Highly Efficient MnO_x Catalysts Supported on Mg-Al Spinel for Low Temperature NH₃-SCR. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 110873. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.110873>
- [20] Shi, W., Liu, J.J., Zhu, Y., Zhao, L., *et al.* (2023) Extruded Monolith MnO_x-CeO₂-TiO₂ Catalyst for NH₃-SCR of Low Temperature Flue Gas from an Industry Boiler: Deactivation and Recovery. *Journal of Rare Earths*, **41**, 1336-1343. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2022.06.013>
- [21] Rong, J., Zhao, W.X., Luo, W., Kang, K.K., *et al.* (2023) Doping Effect of Rare Earth Metal Ions Sm³⁺, Nd³⁺ and Ce⁴⁺ on Denitration Performance of MnO_x Catalyst in Low Temperature NH₃-SCR Reaction. *Journal of Rare Earths*, **41**, 1323-1335. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2022.08.004>
- [22] Wang, C.M., Zhang, H.H., Zhang, H.K., *et al.* (2023) MnO_x-Supported Geopolymer Pellets Catalysts for Low Temperature NH₃-SCR: The Effect of Synthesized Temperature. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **21**, 278-288. <https://doi.org/10.1111/IJAC.14487>
- [23] Wang, Y.H., Jin, L.Y., Xu, X.T., Li, J.Y., *et al.* (2023) Promotional Effect of Tungsten on the NH₃-SCR Performance of a MnO_x-TiO₂ Catalyst: Balance of Surface Reducibility and Acidity. *Catalysis Letters*, **154**, 1755-1767. <https://doi.org/10.1007/S10562-023-04391-2>
- [24] Liang, Y., Liu, W.Z., Wu, H.L., *et al.* (2024) Promoting Effect of Si on MnO_x Catalysts for Low-Temperature NH₃-SCR of NO: Enhanced N₂ Selectivity and SO₂ Resistance. *Fuel*, **355**, Article 129478. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.129478>
- [25] Duan, R.C., Li, Z.C., Fu, Y., Shan, Y.L., *et al.* (2024) Combined Experimental and Density Functional Theory Study on

- the Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Metal-Free Carbon-Based Catalysts. *Environmental Science & Technology*, **58**, 5598-5605. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.4C00584>
- [26] Xu, S.Y., Chen, J.W., Li, Z.G. and Liu, Z.M. (2023) Highly Ordered Mesoporous MnO_x Catalyst for the NH₃-SCR of NO_x at Low Temperatures. *Applied Catalysis A, General*, **649**, Article 118966. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2022.118966>
- [27] Que, T.T., Duan, K.J., Sivasankar, K., Zhang, Y.F., *et al.* (2022) Novel Synthesis of Reed Flower-Like SmMnO_x Catalyst with Enhanced Low-Temperature Activity and SO₂ Resistance for NH₃-SCR. *Environmental Research*, **215**, Article 114231. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.114231>
- [28] Ding, J.B., Yang, X.W., Wang, A.Y., *et al.* (2022) Sm-MnO_x Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃: Effect of Precipitation Agent. *Journal of Rare Earths*, **40**, 1199-1210. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2021.06.012>
- [29] Kong, M., Zhang, H.D., Wang, Y.C., Liu, Q.C., *et al.* (2022) Efficient MnO_x-CeO₂/Ti-Bearing Blast Furnace Slag Catalyst for NH₃-SCR of NO at Low Temperature: Study of Support Treating and Mn/Ce Ratio. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article 108238. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108238>
- [30] Jia, X.H., Peng, R.S., Huang, H.J., Dan, J.H., *et al.* (2022) Lotus Leaves-Derived MnO_x/Biochar as an Efficient Catalyst for Low-Temperature NH₃-SCR Removal of NO_x: Effects of Modification Methods of Biochar. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **97**, 3100-3110. <https://doi.org/10.1002/JCTB.7175>
- [31] Ji, J.W., Gao, N.Z., Song, W., Tang, Y., *et al.* (2023) Understanding the Temperature-Dependent H₂O Promotion Effect on SO₂ Resistance of MnO_x-CeO₂ Catalyst for SCR Denitration. *Applied Catalysis B: Environmental*, **324**, Article 122263. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.122263>
- [32] Zhang, X.L., Jin, S., Liu, S.W., Chen, Y.Z., *et al.* (2023) Low-Temperature NH₃-SCR over Hierarchical MnO_x Supported on Montmorillonite Prepared by Different Methods. *ACS Omega*, **8**, 13384-13395. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C00718>
- [33] Ren, Z.X., Zhang, H.L., Huang, J., Chen, H., *et al.* (2022) Investigation of RuO_x doping Stimulated the High Catalytic Activity of CeO_x-MnO_x/TiO₂ Catalysts in the NH₃-SCR Reaction: Structure-Activity Relationship and Reaction Mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, **910**, Article 164814. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.164814>
- [34] Zhang, X.L., Hu, X.R., Liu, S.W., *et al.* (2022) MnO_x-Pillared Rectorite Prepared by *in Situ* Deposition as Efficient Catalysts for Low-Temperature NH₃-SCR: The Influences of Manganese (II) Precursors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article 107318. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107318>
- [35] Chen, L., Ren, S., Liu, W.Z., *et al.* (2021) Low-Temperature NH₃-SCR activity of M (M=Zr, Ni and Co) Doped MnO_x Supported Biochar Catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Article 106504. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106504>
- [36] Guan, J.K., Zhou, L.S., Li, W.Q., *et al.* (2021) Improving the Performance of Gd Addition on Catalytic Activity and SO₂ Resistance over MnO_x/ZSM-5 Catalysts for Low-Temperature NH₃-SCR. *Catalysts*, **11**, 324-324. <https://doi.org/10.3390/CATAL11030324>
- [37] Kang, H., Wang, J.J., Zheng, J., Chu, W., *et al.* (2021) Solvent-Free Elaboration of Ni-Doped MnO_x Catalysts with High Performance for NH₃-SCR in Low and Medium Temperature Zones. *Molecular Catalysis*, **501**, Article 111376. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2020.111376>
- [38] Yan, Q.H., Xiao, J.W., Gui, R.R., *et al.* (2023) Mechanistic Insight into the Promotion of the Low-Temperature NH₃-SCR Activity over NiMnFeO_x LDO Catalysts: A Combined Experimental and DFT Study. *Environmental Science & Technology*, **57**, 20708-20717. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.3C06849>
- [39] Ye, L.M., Lu, P., Chen, D.S., Chen, D.Y., *et al.* (2020) Activity Enhancement of Acetate Precursor Prepared on MnO_x-CeO₂ Catalyst for Low-Temperature NH₃-SCR: Effect of Gaseous Acetone Addition. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 2509-2512. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2020.12.040>
- [40] Zhang, X.L., Diao, Q.C., Hu, X.R., *et al.* (2020) Modification of V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst by Loading of MnO_x for Enhanced Low-Temperature NH₃-SCR Performance. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, **10**, 1900-1900. <https://doi.org/10.3390/nano10101900>
- [41] Gu, S.C., Gui, K.T., Ren, D.D. and Wei, Y.L. (2020) The Effects of Manganese Precursors on NO Catalytic Removal with MnO_x/SiO₂ Catalyst at Low Temperature. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **130**, 1-21. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01772-1>
- [42] Shao, J., Cheng, S.Y., Li, Z.X. and Huang, B.C. (2020) Enhanced Catalytic Performance of Hierarchical MnO_x/ZSM-5 Catalyst for the Low-Temperature NH₃-SCR. *Catalysts*, **10**, Article 311. <https://doi.org/10.3390/catal10030311>
- [43] Chitsazi, H., Wu, R., Zhang, N.Q., *et al.* (2020) Enhancement of Low-Temperature NH₃-SCR Catalytic Activity and H₂O Resistance Ability Over MnO_x/TiO₂ Catalyst by Expanded Graphite. *Catalysis Letters*, **150**, 2688-2694. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03170-7>

-
- [44] Yao, X.J., Chen, L., Cao, J., Chen, Y., *et al.* (2019) Enhancing the deNO_x Performance of MnO_x/CeO₂-ZrO₂ Nanorod Catalyst for Low-Temperature NH₃-SCR by TiO₂ Modification. *Chemical Engineering Journal*, **369**, 46-56. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.052>
- [45] Yao, X.J., Cao, J., Chen, L., Kang, K.K., *et al.* (2019) Doping Effect of Cations (Zr⁴⁺, Al³⁺, and Si⁴⁺) on MnO_x/CeO₂ Nano-Rod Catalyst for NH₃-SCR Reaction at Low Temperature. *Chinese Journal of Catalysis*, **40**, 733-743. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63204-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63204-8)
- [46] Zhang, K., Yu, F., Zhu, M.Y., Dan, J.M., *et al.* (2018) Enhanced Low Temperature NO Reduction Performance via MnO_x-Fe₂O₃/Vermiculite Monolithic Honeycomb Catalysts. *Catalysts*, **8**, Article 100. <https://doi.org/10.3390/catal8030100>
- [47] Chen, H.F., Xia, Y., Fang, R.Y., *et al.* (2018) Effects of Nd-Modification on the Activity and SO₂ Resistance of MnO_x/TiO₂ Catalysts for Low-Temperature NH₃-SCR. *New Journal of Chemistry*, **42**, 12845-12852. <https://doi.org/10.1039/c8nj02189a>
- [48] 梁李斯, 马洪月, 郭文龙, 等. 锰基低温 NH₃-SCR 催化剂脱除 NO_x 的研究综述[J]. 材料导报, 2023, 37(22): 60-72.
- [49] 王昕, 张金山, 汪澜. SCR 脱硝金属氧化物催化剂研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(2): 509-519.
- [50] Shin, B., Chun, H.H., Cha, J., Shin, M. and Lee, H. (2016) Physico-Chemical Property and Catalytic Activity of a CeO₂-Doped MnO_x-TiO₂ Catalyst with SO₂ Resistance for Low-Temperature NH₃-SCR of NO_x. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 4370-4376. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10977>
- [51] 孙方舟, 侯长江, 侯环宇, 等. 钢铁行业烟气净化催化剂的研究现状及展望[J]. 河北冶金, 2023(1): 1-8.